

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/07450 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 9/6571,  
H01M 10/40

G, D-65205 Wiesbaden (DE). LISCHKA, Uwe [DE/DE];  
Günter-Vogt-Ring 79, D-60437 Niedereschbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04301

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Ak-  
tiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Mai 2000 (12.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 33 898.1

22. Juli 1999 (22.07.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse  
3, D-60487 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIETELMANN, Ul-  
rich [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19, D-61381 Friedrichs-  
dorf (DE). SCHADE, Klaus [DE/DE]; Wallauer Weg 12



WO 01/07450 A1

(54) Title: TRIS(OXALATO)PHOSPHATES, METHOD FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: TRIS(OXALATO)PHOSPHATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWEN-  
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to tris-(oxalato)phosphates of the general formula  $M[P(C_2O_4)_3]$  wherein  $M = H$ , a metal or  $N(R^1R^2R^3R^4)$ , where  $R^1, R^2, R^3, R^4$  are independently H or an alkyl group comprising 1 to 8 C atoms. The invention also relates to a method for preparing such compounds as well as to their use.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Tris-(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[P(C_2O_4)_3]$  mit  $M = H$ , Metall oder  $N(R^1R^2R^3R^4)$ , wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist. Weiterhin beschrieben werden ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen.

## Tris(oxalato)phosphate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Gegenstand der Erfindung sind Tris(oxalato)phosphate,  $M[(P(C_2O_4)_3)]$ , ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung von Tris-(oxalato)phosphaten, u.a. als Leitsalze in elektrochemischen Speichersystemen.

- 5 Elektrochemische Speichersysteme sind z.B. Batterien und sogenannte Superkondensatoren. In diesen Systemen finden Elektrolytlösungen, bestehend aus einem Leitsalz und einem aprotischen Lösungsmittel, Anwendung. Moderne Systeme, wie z.B. Lithiumionenbatterien, besitzen eine hohe Leistungsdichte und Ausgangsspannung (häufig  $\geq 3$  V). Für diese Zellen werden aprotische
- 10 Elektrolytsysteme benötigt.

- Derzeit wird in allen kommerziellen Lithiumionenbatterien als Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat ( $LiPF_6$ ) verwendet. Dieses Salz besitzt die notwendigen Voraussetzungen für einen Einsatz in Hochenergiezellen, d.h., es ist in aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, es führt zu Elektrolyten mit hohen Leitfähigkeiten, und es
- 15 weist ein hohes Maß an elektrochemischer Stabilität auf. Oxidative Zersetzung tritt erst bei Potentialen  $> ca. 4,5$  V auf.

- $LiPF_6$  hat jedoch auch schwerwiegende Nachteile, die hauptsächlich auf seine mangelnde thermische Stabilität zurückgeführt werden. In Lösung findet eine, wenn auch geringfügige, Dissoziation in  $LiF$  und  $PF_5$  statt, was zu einer durch die
- 20 Lewisäure  $PF_5$  verursachten kationischen Polymerisation des Lösungsmittels führen kann.

- Beim Kontakt mit Feuchtigkeit wird ätzender Fluorwasserstoff freigesetzt, der zum einen wegen seiner Giftigkeit und Korrosivität die Handhabung erschwert und zum anderen zur (teilweisen) Auflösung der als Kathodenmaterial eingesetzten
- 25 Übergangsmetalloxide (z.B.  $LiMn_2O_4$ ) führen kann. Auf diese Art wird die

Zyklenstabilität des betroffenen elektrochemischen Energiespeichers in Mitleidenschaft gezogen.

Vor diesem Hintergrund gibt es intensive Bemühungen mit dem Ziel, alternative Leitsalze zu entwickeln. Als solche werden vor allem Lithiumsalze mit perfluorierten organischen Resten geprüft. Zu nennen sind insbesondere das Lithiumtrifluormethansulfonat, das Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)-imid sowie die Lithiummethide, deren einfachster Grundkörper Lithiumtris(trifluormethansulfonyl)methid ist. Auch diese Salze weisen Nachteile auf, die ihren Einsatz in kommerziellen Lithiumbatterien bisher verhinderten. Das erstgenannte Salz verleiht den mit ihm hergestellten Elektrolyten keine genügend hohe Leitfähigkeit. Die letztgenannten Salze weisen zwar eine dem  $\text{LiPF}_6$  ebenbürtige Leitfähigkeit auf, sie sind jedoch wegen der aufwendigen Herstellverfahren kommerziell uninteressant. Zudem wirkt das Imid korrosiv auf Aluminiumbleche, die in vielen Batteriesystemen als Stromableiter eingesetzt werden. Wegen des hohen Fluorgehaltes der Verbindungen sind außerdem unter ungünstigen Bedingungen exotherme Reaktionen mit dem Lithium der Elektrode zu befürchten.

Dem Lithiumhexafluorophosphat und allen oben aufgeführten Leitsalzalternativen ist ihr mehr oder weniger hoher Fluorgehalt gemein. Aufgrund dieser Tatsache sind die Herstellkosten vergleichsweise hoch und bei der Entsorgung oder dem Recyceln verbrauchter Batterien sind bestimmte Vorsorgemaßnahmen zu treffen, um die Emission fluorhaltiger Stoffe (z.B. giftiger und ätzender Fluorwasserstoff HF) zu vermeiden.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen die in der DE 19633027 A1 beschriebenen Lithiumboratkomplexsalze  $[(\text{R}'\text{O})_2\text{B}(\text{OR}'' )_2]\text{Li}$  dar. Dabei sind  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  gleich oder verschieden,  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  sind gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden,  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  haben jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal

substituiert sein kann, wobei Hal für Fluor oder Chlor steht und A ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, der wiederum ein- bis vierfach halogeniert sein kann.

Nachteilig bei diesen Verbindungen sind zum einen die zwar verbesserten, aber für die geforderten 3 V - Systeme keineswegs ausreichenden Stabilitäten der nichtfluorierten Derivate. So zersetzt sich z.B. das unsubstituierte Lithium-bis[1,2-benzendiolato(2-)-O,O']borat(1-) (das ist der 2:1-Komplex des Brenzcatechins) bereits beim Überschreiten eines anodischen Potentials von 3,6 V. Dieser Wert liegt deutlich unter dem des Standardleitsalzes  $\text{LiPF}_6$  (ca. 4,5 V). Auch im Falle dieser Chelatoborate sind also nur fluorsubstituierte Derivate genügend oxidationsstabil.

- 10 Als weitere Alternative wurde ein Chelatophosphat, nämlich das Lithium-tris [1,2-benzendiolato(2-)-O,O']phosphat geprüft (M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H Kanematsu, Y. Sasaki, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (2) 60-62 (1999)). Dieses Salz besitzt einen größeren elektrochemischen Stabilitätsbereich als die entsprechende Borverbindung (Zersetzungsbeginn ab etwa 3,7 V), jedoch liegen die maximal erreichbaren Leitfähigkeiten damit hergestellter Elektrolytlösungen unter 4 mS/cm, d. h. deutlich unter dem vom  $\text{LiPF}_6$  vorgegebenen Standard.

Für Superkondensatoren sind Salze mit großen Kationen (z.B.  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ , wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist) gebräuchlich, da diese gegenüber den Elektrodenmaterialien weitgehend inert sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und halogenfreie, in aprotischen Lösungsmitteln gut lösliche, elektrochemisch und thermisch stabile Verbindungen zu schaffen, die zur Herstellung von Elektrolytlösungen mit guter Leitfähigkeit geeignet sind. Weiterhin sollen Katalysatoren gefunden werden, wie sie beispielsweise für die Hydroaminierung von Aminen eingesetzt werden. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 angegebenen Tris-(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[P(C_2O_4)_3]$  mit  $M = H$ , Metall oder  $N(R^1R^2R^3R^4)$  gelöst, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist. Als bevorzugte Verbindungen sind im Anspruch 2 Metall-tris-(oxalato)phosphate und  
5 als besonders bevorzugte Verbindungen sind in den Ansprüchen 3, 4 und 5 Hydrogen-tris(oxalato)phosphat, Lithium-tris(oxalato)phosphat und Natrium-tris(oxalato)phosphat angegeben. Die unabhängigen Ansprüche 6 und 7 geben ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen an, die Ansprüche 8 bis 16 bilden das Verfahren weiter und die Ansprüche 17 bis 19 geben Verwendungen der  
10 Verbindungen an.

Es wurde überraschend gefunden, daß diese Tris(oxalato)phosphate das geforderte Eigenschaftsprofil aufweisen und zudem einfach herstellbar sind. Die Verbindungen sind in polar-aprotischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich.

Näher untersucht wurde das Lithium-tris(oxalato)phosphat. Die Löslichkeiten in  
15 verschiedenen polar-aprotischen Lösungsmitteln ist in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Löslichkeiten von Lithium-tris(oxalato)phosphat

Lösungsmittel	max. Konzentration	
	Gew. %	mol/kg
THF	34,5	1,1
1,2-DME	53	1,7
EC/DMC (1:1)	16	0,54
PC/1,2-DME (1:1)	39,0	1,30
Et <sub>2</sub> O	fast unlöslich	
Alkane/Aromaten	unlöslich	

THF = Tetrahydrofuran; 1,2-DME = 1,2-Dimethoxyethan;

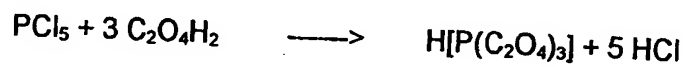
5 EC = Ethylencarbonat; DMC = Dimethylcarbonat; PC = Propylencarbonat;

Et<sub>2</sub>O = Diethylether

Nach thermogravimetrischen Befunden beginnt die Zersetzung erst oberhalb von 150 °C. Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen deutlich über denen der von Handa et al. beschriebenen Chelatophosphatverbindung: In binären Carbonatgemischen werden  
 10 bis zu ca. 7 mS/cm registriert. Beim Zusatz etherfunktionalisierter Co-Solventien wie

z.B. Tetrahydrofuran (THF), Ethylenglykolether, Polyether oder 1,3-Dioxolan werden noch deutlich höhere Leitfähigkeiten gemessen. So weist eine 20 % ige Lösung in Propylencarbonat / 1,2-Dimethoxyethan (1:1) eine Leitfähigkeit von 9,7 mS/cm auf. An Inertelektroden (z.B. Platin oder Nickel) beginnt die elektrochemische Zersetzung  
5 erst bei deutlich über 4 V (siehe Figur 1).

Zur Herstellung von Tris-(oxalato)phosphaten wird in einem ersten Reaktionsschritt Phosphorpentachlorid mit wasserfreier Oxalsäure in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels gemäß folgender Gleichung umgesetzt:



- 10 Dazu wird zweckmäßigerweise die Oxalsäure im Lösungsmittel vorgelegt und  $\text{PCl}_5$  zudosiert (im Labormaßstab mit z.B. einer Feststoffdosierbreme). Es ist aber auch möglich,  $\text{PCl}_5$  im Lösungsmittel vorzulegen und die Oxalsäure zuzugeben. Als aprotisches Lösungsmittel kann ein Ether (z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan) oder ein Carbonat (z.B. Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat,  
15 Diethylcarbonat, Propylencarbonat) oder ein Kohlenwasserstoff (z.B. Alkan mit 5 bis 12 C-Atomen oder Aromaten, wie z.B. Benzol oder Toluol) oder ein halogener Kohlenwasserstoff oder ein teilhalogener Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt werden. Je nach Lösungsvermögen des verwendeten Lösungsmittels sind beide Reaktanden zumindest teilweise gelöst (z.B. bei Ethern als  
20 Lösungsmittel) oder lediglich suspendiert (z.B. bei Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel). Die Reaktionstemperatur beträgt  $-20$  bis  $120$  °C, bevorzugt  $0$  bis  $100$  °C. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion normalerweise innerhalb weniger Minuten bis Stunden (je nach Ansatzgröße, Zugabegeschwindigkeit der Reaktanden, Lösungsvermögen des Lösungsmittels, Temperatur) beendet war.
- 25 Der als Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff (HCl) entweicht in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur schon mehr oder weniger während der Synthese über die Gasphase. Für den Einsatz des späteren Produktes

als Leitsalz in elektrochemischen Systemen ist eine weitgehende Befreiung von Chlorid notwendig, z.B. sollte beim Lithium-tris(oxalato)phosphat der Chloridgehalt < 20 ppm liegen.

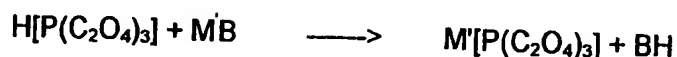
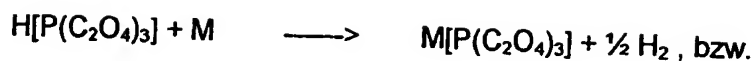
Zur restlosen Entfernung von HCl gibt es mehrere Möglichkeiten: Nach Beendigung  
5 der Reaktion durch Kochen der Reaktionsmischung am Rückfluß, Strippen mittels  
Durchleitung eines Inertgasstromes (z.B. Stickstoff oder Argon) durch den  
Reaktionsbehälter, Durchführung der Reaktion unter reduziertem Druck oder teilweise  
oder vollständige Abdestillation des Lösungsmittels. Bei vollständiger  
Lösungsmittelentfernung fällt die Chelatophosphorsäure als Feststoff an, der unter  
10 reduziertem Druck bei Temperaturen von vorzugsweise 20 bis 50 °C vollständig von  
flüchtigen sauren Verunreinigungen befreit werden kann.

In einigen Fällen, z.B. bei der Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel, kann  
der Chlorwasserstoff auch durch Flüssig/flüssig-Trennung entfernt werden. Dies ist  
deshalb möglich, weil sich bei der Reaktion zwei flüssige Phasen bilden: eine schwere  
15 Phase, die das gewünschte Zwischenprodukt in Form eines Etherkomplexes und  
wenig HCl enthält, und eine oben aufschwimmende leichte Phase, in der sich das HCl  
anreichert. Da die Phosphorverbindung in Ether nur sehr schlecht löslich ist, befinden  
sich in der oberen Phase keine nennenswerten Produktmengen. Die obere Phase  
wird abgetrennt und die untere, das Zwischenprodukt enthaltende Phase mehrfach mit  
20 reinem Ether extrahiert, bis in der oberen Phase keine Säure mehr nachweisbar ist.

Es können zur möglichst vollständigen Entfernung von HCl auch mehrere dieser  
Verfahrensschritte kombiniert werden.

Das möglichst halogenidfreie Zwischenprodukt Tris-(oxalato)phosphorsäure  
(Hydrogen-tris-(oxalato)phosphat) wird in einem sich anschließenden Reaktionsschritt  
25 durch Reaktion mit dem entsprechenden Metall oder Metallderivat gemäß folgenden  
Gleichungen

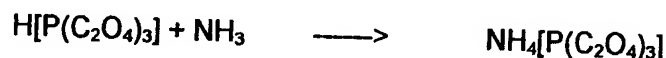




in einem oben beschriebenen aprotischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 80 °C, bevorzugt 10 bis 50 °C, zum Metall-tris(oxalato)phosphat umgesetzt. Als  
 5 Metalle M können alle Metalle, bevorzugt aber Li, Na, K, Rb und Cs eingesetzt werden. Bei Einsatz eines mehrwertigen Metalls (z.B. Mg, Zn oder seltene Erden) ist die Stöchiometrie in den angegebenen Formeln entsprechend anzupassen. Ein bevorzugtes Metallderivat M<sup>+</sup>B<sup>-</sup> besteht aus einem Kation der genannten Alkalimetalle oder aus einem Ammonium-, bzw. einem substituierten Ammoniumion N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sup>+</sup>,  
 10 wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, und einer Base B, wobei B = H oder C(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>) oder N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) oder OR<sup>-</sup> ist, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist und R<sup>-</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.

Beispiele für Alkalimetallderivate sind Hydride (LiH, NaH, KH, RbH, CsH,  
 15 Organometallverbindungen (z.B. Methyllithium, Butyllithium), Amide (z.B. LiNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub>, KNH<sub>2</sub> oder Lithiumdiisopropylamid) oder Alkoxide (z.B. Li-tert-butoxid, Na-tert-butoxid, Na-tert-amoxid, K-tert-butoxid). Besonders bevorzugt sind die Hydride und Organometallverbindungen, da diese sehr reaktiv sind, leicht entfernbare, unbedenkliche Nebenprodukte bilden (Wasserstoff, bzw. den Organorest in Form  
 20 eines Alkans) und kommerziell verfügbar sind.

Zur Herstellung des Ammoniumsalzes wird als "Metallderivat" M<sup>+</sup>B<sup>-</sup> trockener Ammoniak NH<sub>3</sub> eingeleitet:



Die quartären Ammoniumsalze lassen sich durch doppelte Umsetzung herstellen  
 25 (Umsalzen):



mit  $\bar{M}^+ = H, Li, Na, K, Rb, Cs$  und mit  $X^- = F, Cl, Br, I, NO_3$ .

- Bevorzugt ist dabei die Zwischenverbindung mit  $M^+ = H$ , da in diesem Fall bei der Umsetzung flüchtige Säure entsteht, die über die Gasphase entfernt werden kann. Bei
- 5  $\bar{M}^+ = Li, Na, K, Rb, Cs$  ist ein Lösungsmittel zu wählen, in dem  $\bar{M}^+X^-$  unlöslich ist, z.B. Diethylether oder Kohlenwasserstoffe.

Nach erfolgter Reaktion kann das Produkt in Lösung verbleiben oder vom Lösungsmittel durch z.B. Eindampfen und Trocknen befreit werden. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt umkristallisiert werden.

- 10 Verwendung finden die erfindungsgemäßen Metall-tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[P(C_2O_4)_3]$  als Leitsalze in elektrochemischen Speichersystemen, insbesondere kann Lithium-tris(oxalato)phosphat  $Li[P(C_2O_4)_3]$  als Leitsalz in Lithiumionenbatterien verwendet werden.

- Verwendung finden die erfindungsgemäßen Tris(oxalato)phosphate, insbesondere die
- 15 freie Säure Hydrogen-tris(oxalato)phosphat, als Katalysatoren und Additive in der organischen Synthese, z.B. analog den bei Tokunaga, Eckert und Wakatsuki ("Rutheniumkatalysierte intermolekulare Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilinen: eine praktikable Synthese von aromatischen Ketaminen", Angew. Chem. 1999, 111, Nr. 21, S. 3416 – 3419) beschriebenen Verbindungen und
- 20 Reaktionsmechanismen. Dort wurde z.B. gefunden, daß  $HPF_6$  und  $HBF_4$  und ihre jeweiligen Ammoniumsalze effektive Additive bei der Hydroaminierung von Alkinen sind.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

**Beispiel 1: Herstellung von Lithium-tris(oxalato)phosphat in Diethylether**

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 52,95 g (588 mmol) Oxalsäure (3 % Überschuß) in 300 ml Ether gelöst und innerhalb von 5 min mit 39,59 g (190,2 mmol)  $\text{PCl}_5$  mittels Dosierbirne versetzt. Das Reaktionsgemisch erhitze sich dabei bis auf Rückflußtemperatur.

Nach Dosierende wurde zwei Stunden refluxiert, wobei insgesamt 6,5 l (ca. 270 mmol = ca. 28 % der Theorie)  $\text{HCl}$ -Gas entwichen.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die obere Phase abdekantiert und die untere Produktphase mit 4 x 200 ml Ether gewaschen. Die oberen Phasen wurden analysiert:

	Menge	Säuregehalt	Gesamtsäuremenge	% d. Theorie
	(g)	(mmol/g)	(mmol)	
1. Dekantat	184,5	3,90	720	76
1. Waschung	142	0,73	104	11
2. Waschung	133	0,11	15	1,6
3. Waschung	148	0,065	10	1,1
4. Waschung	136	0,061	8	0,8
				$\Sigma$ 90,5

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR:

1. Dekantat: Signalgruppe im Bereich 0 bis 10 ppm, verdünnt, schwaches Signal bei -141,3 ppm

5 untere Phase: - 141,4 ppm; Integral = 1

4. Waschung: kein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal

Die untere Phase wurde bei zuletzt 70 °C Badtemperatur im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieb ein feinkristalliner weißer Feststoff zurück.

Der Rückstand wurde in etwa 200 ml Diethylether suspendiert und mit 7,9 g LiH  
10 versetzt. Da sich bei 45-minütigem Rühren bei Raumtemperatur kaum  $\text{H}_2$ -Gas entwickelte, wurde ca. 5 Stunden refluxiert, wobei 2,9 l Gas (ethergesättigter Wasserstoff) entwichen. Bei weiterem 14-stündigen Rühren bei Raumtemperatur entwickelten sich weitere 3,9 l Gas. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand  
15 in 300 ml THF aufgenommen und mit 0,95 g LiH versetzt. Nach 15-minütigem Rühren wurde sehr langsam filtriert. Im Filtrat war  $\text{Cl}^-$  nicht nachweisbar.

Li (FES) = 0,462 mmol/g

P (ICP) = 0,438 mmol/g

$\text{Cl}^-$  (argentometr.) =  $< 6 \cdot 10^{-6}$  mmol/g

FES = Flammenemissionsspektroskopie

20 ICP = Plasma angeregte Emissionsspektroskopie

Die Lösung wurde eingedampft und der zurückbleibende Feststoff im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das teils klumpige, teils kristalline Produkt wurde in der Handschuhbox gemörsert und dann nochmals im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48,8 g (= 85 % der Theorie); Verluste durch Probenahme sind nicht  
5 berücksichtigt)

### **Beispiel 2: Umkristallisation von Lithium-tris(oxalato)phosphat in THF**

20,34 g Lithium-tris(oxalato)phosphat wurden in 38,5 g THF gelöst. Es wurden weitere 22 g THF und 64 g Toluol hinzugegeben und die klare Lösung destillativ eingeeengt. Das erste Destillat ging bei einer Kopftemperatur von 82 °C über. Die Kopftemperatur  
10 stieg kontinuierlich auf 98 °C (Destillatmenge 60 g). An diesem Punkt entmischte sich die Lösung unter Bildung von zwei flüssigen Phasen. Es wurden nochmals 21 g Toluol zugegeben und unter starkem Rühren abgekühlt. Bei Raumtemperatur waren noch zwei flüssige Phasen zu beobachten. Die untere kristallisierte bei Eisbadtemperatur. Es wurde filtriert und der farblose feste Rückstand im Vakuum getrocknet.

15 Ausbeute: 21,1 g noch Restfeuchte enthaltendes Lithium-tris(oxalato)-phosphat.

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,3 ppm, keine Verunreinigungen

### **Beispiel 3: Herstellung von Trisoxalatophosphorsäure (Hydrogen-tris(oxalato)phosphat)**

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Intensivkühler, Thermoelement, KPG-Rührer und  
20 Heizpilz wurden 158,9 g (1,764 mol) getrocknete Oxalsäure in 490 g (700 ml) Diethylether vorgelegt und per Dosierbirne innerhalb von 20 Min mit 118,8 g (0,572 mol)  $\text{PCl}_5$  versetzt. Die Oxalsäurelösung erhitzte sich unter relativ starker Gasentwicklung bis zum Siedepunkt (36 °C). Nach Dosierende wurde 140 Minuten

refluxiert. Nach wenigen Minuten entmischte sich die Reaktionslösung unter Bildung zweier klarer Phasen. Nach der angegebenen Zeit hatten sich 17,0 l (ca. 0,688 mol, ca. 24 % der Theorie) HCl-Gas, (gemessen mit einer paraffingefüllten Gasuhr) entwickelt.

- 5 Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die obere Phase per Tauchrohr abgetrennt und die untere produktthaltige Phase mit auf 5 Portionen aufgeteilten 587 g Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die letzte Etherphase enthielt noch 0,069 mmol H<sup>+</sup>/g. Das erhaltene Öl (untere Phase) wurde nach Zusatz von wenig C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> spektroskopisch charakterisiert:

$\delta^1\text{H}$ : 1,08 (t) Intensität: 57; 3,70 (q) Intensität: 38; 14,11 (s) Intensität: 4,5

10  $\delta^{13}\text{C}$ : 14,4; 68,8; 153,4 (d)

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,6

Es handelt sich also um ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt der ungefähren Zusammensetzung  $\text{H}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ .

- 15 Ca. 20 ml des so hergestellten, ölförmigen Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Adduktes wurden im Vakuum 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu einem farblosen Feststoff. Das Gewicht wurde ermittelt (17,7 g) und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur und danach 2 Stunden bei 45 bis 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 14,1 g etherfreie, feinkristalline Trisoxalatophosphorsäure.

- 20 (Der Gewichtsverlust entspricht der Entfernung eines Mols Ether pro Mol Trisoxalatophosphorsäure.)

P = 2,7 mmol/g

NMR Daten aus Lösung in Dimethylcarbonat:

$$\delta^{31}\text{P} = -141,6 \text{ ppm}$$

$$\delta^1\text{H} = 12,4 \text{ ppm, zusätzliche Signale vom Lösungsmittel}$$

$$\delta^{13}\text{C} = 153,7 \text{ ppm, zusätzliche Signale vom Lösungsmittel}$$

5 TGA: = 67 % Gewichtsverlust bei  $T_{\text{max}} = 108 \text{ }^\circ\text{C}$

Schmelzpunkt:  $112 \text{ }^\circ\text{C}$

(TGA = Thermogravimetrische Analyse)

#### Beispiel 4: Herstellung einer Lithium-tris(oxalato)phosphat-Elektrolyt-lösung

315 g des öligen Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Adduktes (enthält ca. 0,53 mol  
10 Trisoxalatophosphorsäure) aus Beispiel 3 wurden mit 300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und  
innerhalb von 30 Minuten mit 4,8 g LiH (0,606 mol, 114 % der Theorie) versetzt. Es  
kam dabei zu einer starken Gasentwicklung und die Innentemperatur stieg fast zum  
Siedepunkt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißes Salz aus. Nach insgesamt einstündigem  
Rühren bei 30 bis  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  hatten sich 14,25 l Gas (ethergesättigter Wasserstoff)  
15 gebildet. Es wurden nochmals 0,48 g LiH zugegeben, woraufhin binnen 1 Stunde  
nochmals 520 ml Gas entwichen.

Die Suspension wurde über eine G3-Filterfritte filtriert (5 Minuten) und der  
Filterrückstand mit 168 g  $\text{Et}_2\text{O}$  in 2 Portionen nachgewaschen. Der filterfeuchte, nur  
ganz leicht angetrocknete Kuchen wog 205,1 g; er wurde 3 Stunden zunächst bei  
20 Raumtemperatur, dann nochmals bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 130,2 g feinpulvriges Lithium-tris(oxalato)phosphat  
(= 0,431 mmol = 81 % der Theorie)

Cl: nicht nachweisbar

P: 3,25 mmol/g

Li: 4,8 mmol/g (enthält noch überschüssiges LiH)

$\delta^{13}\text{C}$ : 53,6 ppm, Lösung in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,7 ppm, Lösung in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

5 TGA: Zersetzungsbeginn > 160°C,  $T_{\text{max}} = 183^\circ\text{C}$ ,

Gewichtsverlust bis 600 °C = 74 %

Anschließend wurde die Elektrolytlösung wie folgt hergestellt: 80,5 g Lithium-tris(oxalato)phosphat wurden in 427 g EC/DMC (1:1)-Gemisch gelöst (kaum wahrnehmbare Wärmetönung; etwas unlöslicher, teils flockiger Rückstand) und  
10 zunächst entgast und mit Argon belüftet. Nach Aufheizen auf 70 °C wurden mittels Dosierbime insgesamt 10,8 g LiH in mehreren Portionen zugegeben. Die Gasentwicklung betrug über einen Zeitraum von insgesamt ca. 10 Stunden 1390 ml = 58 mmol. Die Suspension wurde abgekühlt und über eine ausgeheizte Filterfritte filtriert.

15 Ausbeute: 450 g

Leitfähigkeit: 7,05 mS/cm bei 20 °C

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,4 ppm

Li: 0,50 mmol/g (= 15,1 % Lithium-tris(oxalato)phosphat)

#### **Beispiel 5: Neutralisation von Trisoxalatophosphorsäure mit Butyllithium**

20 Analog Beispiel 3 wurde ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt hergestellt. Die untere, ölige Phase (ca. 76 g, 130 mmol) wurde mit ca. 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, auf 0 °C abgekühlt und mit 130 mmol einer 1,6 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktion war stark exotherm (Eisbad) und es fiel ein farbloses Salz aus. Nach



Erwärmen auf Raumtemperatur wurde filtriert, der Rückstand mit 3 x 50 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33,5 g Lithium-tris(oxalato)phosphat (85 % der Theorie)

#### **Beispiel 6: Herstellung von Natrium-tris(oxalato)phosphatlösung**

- 5 Analog Beispiel 3 wurde ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt hergestellt. Die untere, ölige Phase (ca. 93 g, 155 mmol Säure) wurde bei 0 °C in 150 ml THF gelöst und mit ca. 180 mmol NaH-Pulver (Dosierbirne, mehrere Portionen) versetzt. Nach Abklingen der H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Die trübe Lösung wurde filtriert.

- 10 Ausbeute: 165 g farblose Lösung

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,0 ppm

Na = 0,86 mmol/g = 142 mmol (= 92 % der Theorie)

### Patentansprüche

1. Tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[P(C_2O_4)_3]$  mit  
 $M = H, \text{ Metall oder } N(R^1R^2R^3R^4),$   
wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1  
5 bis 8 C-Atomen ist.
2. Tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[P(C_2O_4)_3]$  mit  
 $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, \text{ Seltene Erden}$
3. Hydrogen-tris(oxalato)phosphat  $H[P(C_2O_4)_3]$
4. Lithium-tris(oxalato)phosphat  $Li[P(C_2O_4)_3]$
- 10 5. Natrium-tris(oxalato)phosphat  $Na[P(C_2O_4)_3]$
6. Verfahren zur Herstellung von Hydrogen-tris(oxalato)phosphat  $H[P(C_2O_4)_3]$ ,  
dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorpentachlorid mit wasserfreier Oxalsäure  
in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels umgesetzt wird und das  
entstehende HCl-Gas entfernt wird.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung von Metall-tris(oxalato)phosphaten  $M[P(C_2O_4)_3]$  mit  
 $M = \text{Metall oder } N(R^1R^2R^3R^4),$   
wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander H oder eine  
Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist,  
dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Reaktionsschritt  
20 Phosphorpentachlorid mit wasserfreier Oxalsäure in Gegenwart eines  
aprotischen Lösungsmittels umgesetzt wird, das entstehende HCl-Gas entfernt  
wird, in einem zweiten Reaktionsschritt das entstandene Zwischenprodukt mit  
dem entsprechenden Metall oder einem Metallderivat in Gegenwart eines

aprotischen Lösungsmittels zum Metall-tris(oxalato)phosphat reagiert und das entstandene Metall-tris(oxalato)-phosphat entweder in Lösung verbleibt oder als Feststoff isoliert wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Reaktionsschritt als aprotisches Lösungsmittel ein Ether oder ein Carbonat oder ein Kohlenwasserstoff oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff oder ein teilhalogenierter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionsschritt bei einer Temperatur von -20 bis 120 °C durchgeführt wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionsschritt bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C durchgeführt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das im ersten Reaktionsschritt entstehende HCl-Gas durch Kochen der Reaktionsmischung am Rückfluß oder durch Strippen mittels eines Inertgasstromes oder durch Druckreduktion oder durch teilweise oder vollständige Abdestillation des Lösungsmittels oder durch eine Flüssig/flüssig-Trennung oder durch eine Kombination dieser Verfahrensschritte entfernt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Reaktionsschritt als aprotisches Lösungsmittel ein Ether oder ein Carbonat oder ein Kohlenwasserstoff oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff oder ein teilhalogenierter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Reaktionsschritt bei einer Temperatur von 0 bis 80 °C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Reaktionsschritt bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C durchgeführt wird.
- 5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, zur Herstellung von Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, zur Herstellung von Natrium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Na}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- 10 17. Verwendung von Metall-tris(oxalato)phosphaten der allgemeinen Formel  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalze in elektrochemischen Speichersystemen.
18. Verwendung von Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalz in Lithiumionenbatterien.
- 15 19. Verwendung von Hydrogen-tris(oxalato)phosphat oder Metall-tris(oxalato)phosphaten als Katalysator oder Additiv in der organischen Synthese.

Fig. 1: Cyclovoltammogramm einer Lösung von Lithium-tris(oxalato)phosphat in EC/DMC (1 : 1) gegen Ni-Elektroden

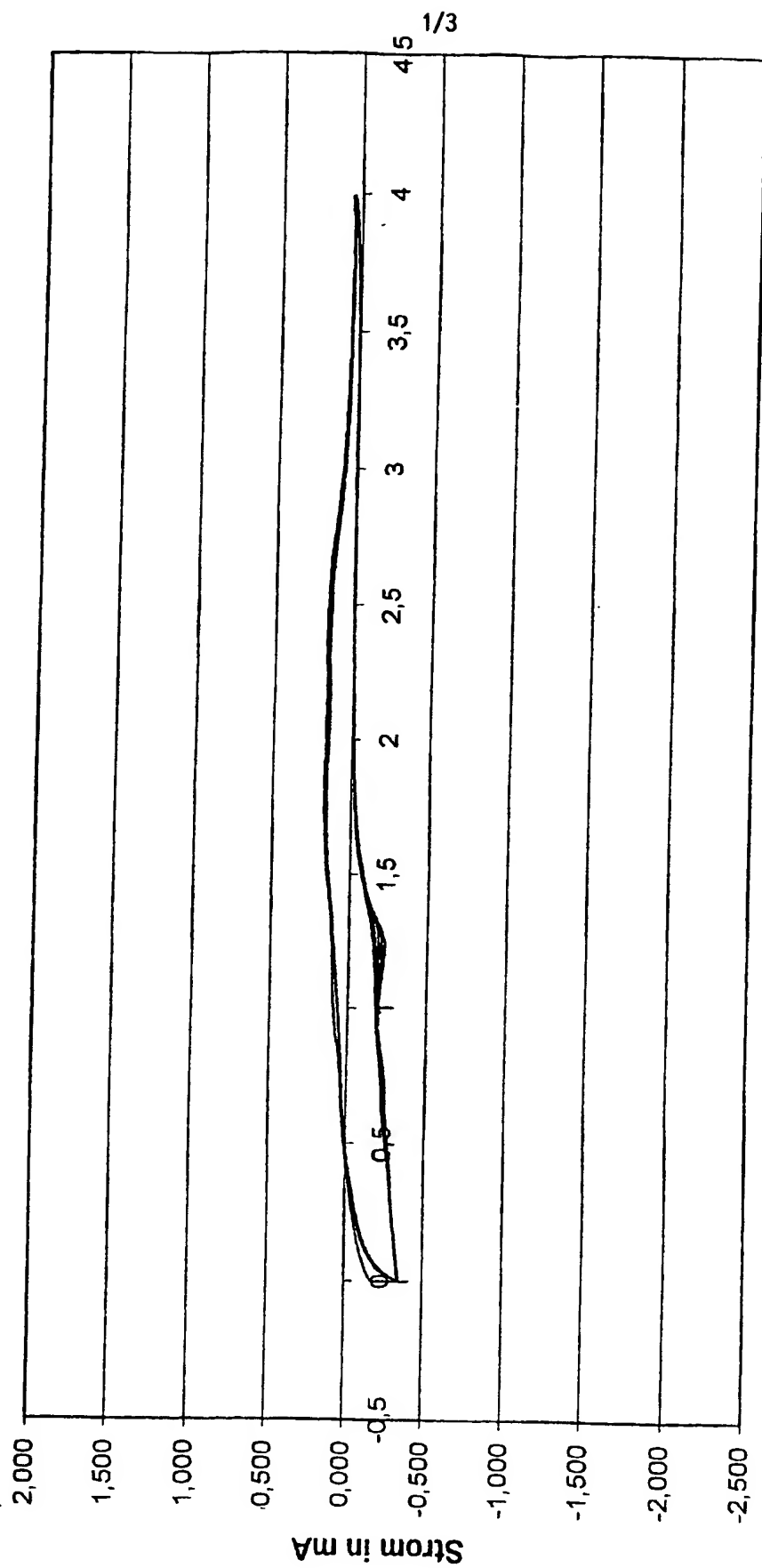


Fig. 2:  
Leitfähigkeitsverlauf bei einer Lösung von  
Lithiumtrioxalatophosphat in DMC/EC (1:1) bei R.T.

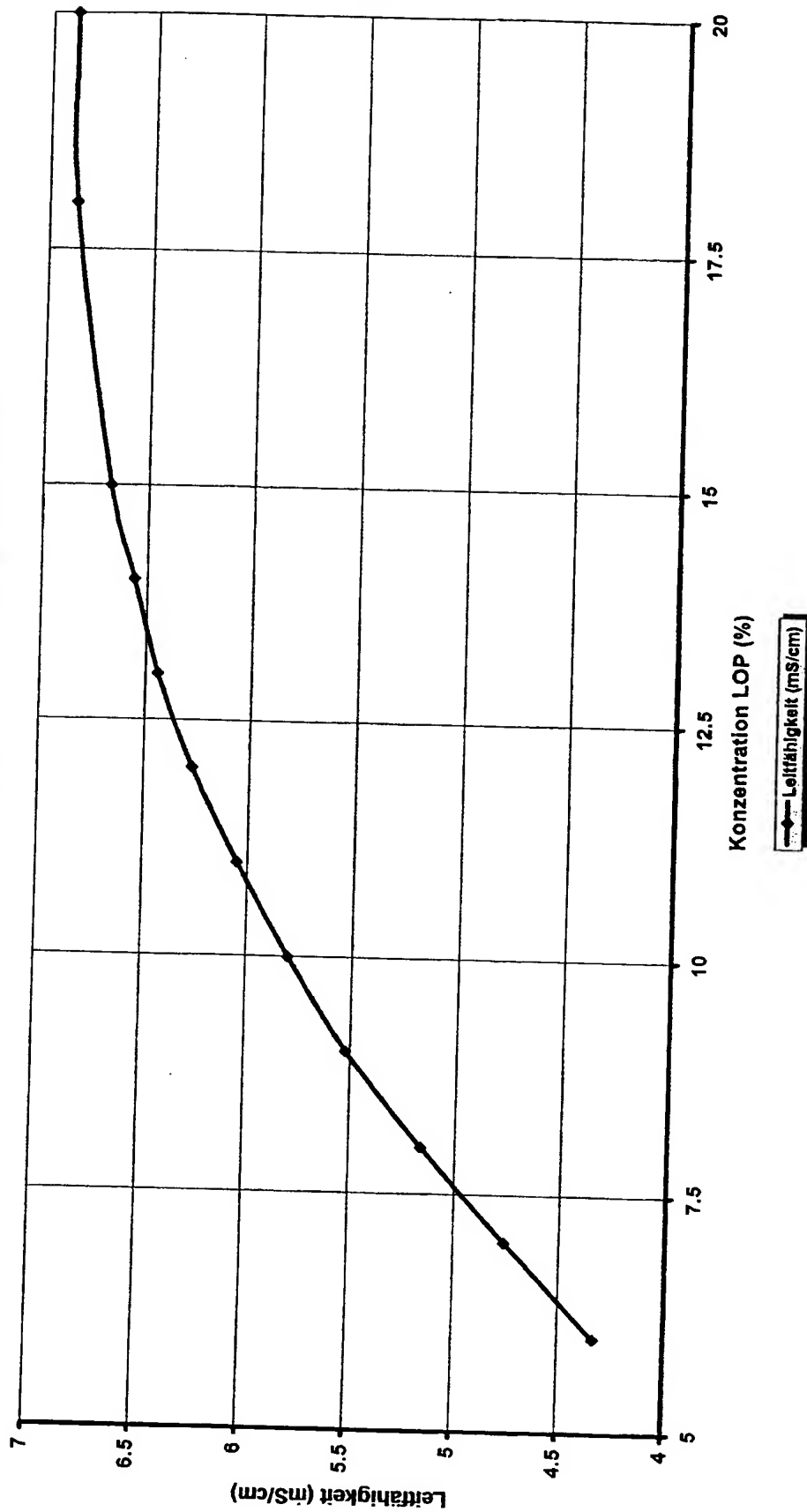
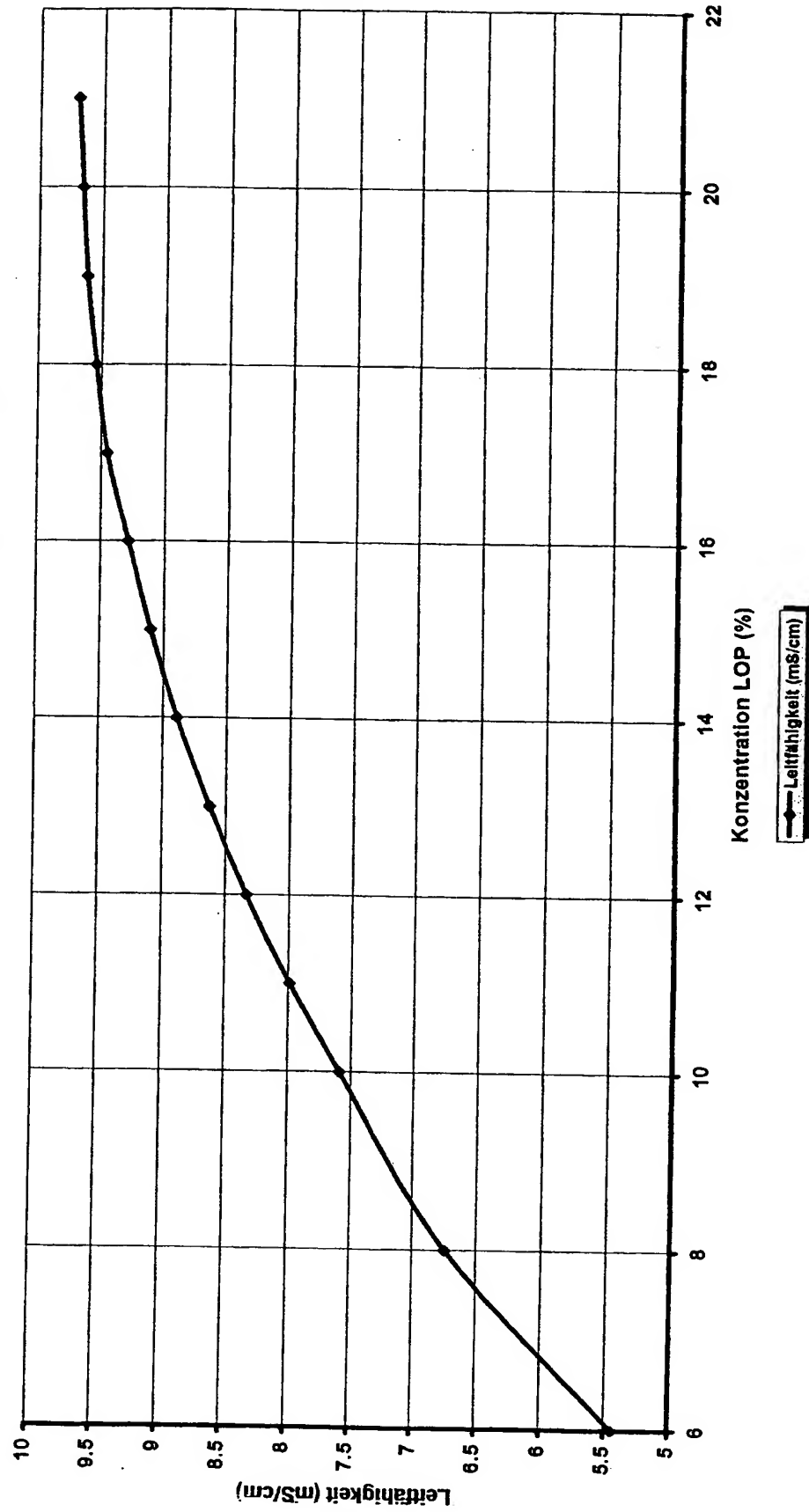


Fig. 3: Leitfähigkeitsverlauf bei einer Lösung von Lithiumtrisoalatophosphat in 1,2-DME/PC (1:1) bei RT



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04301

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07F9/6571 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07F H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 07729 A (MERCK PATENT GMBH) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application the whole document	1-18
A	HANDA M ET AL: "NEW LITHIUM SALT WITH A CHELATE COMPLEX OF PHOSPHORUS FOR LITHIUM BATTERY ELECTROLYTES" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, US, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, vol. 2, no. 2, February 1999 (1999-02), pages 60-62, XP000864931 ISSN: 1099-0062 cited in the application the whole document	1-18

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2000

Date of mailing of the international search report

25/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04301

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL LTD.)  28 December 1994 (1994-12-28)  the whole document</p>	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807729	A	26-02-1998	DE 19633027 A	19-02-1998
			AU 4011897 A	06-03-1998
			CN 1227561 A	01-09-1999
			EP 0922049 A	16-06-1999
EP 631340	A	28-12-1994	EP 0907217 A	07-04-1999
			JP 7065843 A	10-03-1995
			US 5534370 A	09-07-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04301

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07F9/6571 H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 07729 A (MERCK PATENT GMBH) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	HANDA M ET AL: "NEW LITHIUM SALT WITH A CHELATE COMPLEX OF PHOSPHORUS FOR LITHIUM BATTERY ELECTROLYTES" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, US, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, Bd. 2, Nr. 2, Februar 1999 (1999-02), Seiten 60-62, XP000864931 ISSN: 1099-0062 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL LTD.) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) das ganze Dokument -----	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807729 A	26-02-1998	DE 19633027 A	19-02-1998
		AU 4011897 A	06-03-1998
		CN 1227561 A	01-09-1999
		EP 0922049 A	16-06-1999
EP 631340 A	28-12-1994	EP 0907217 A	07-04-1999
		JP 7065843 A	10-03-1995
		US 5534370 A	09-07-1996

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

**EP 1 203 001 A0**

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

**WO 01/07450** (art. 158 des EPÜ).

International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:

**WO 01/07450** (art. 158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

**WO 01/07450** (art. 158 de la CBE).

PTO 03-1803

CY=WO DATE=20010201 KIND=A1  
PN=01-07450

TRIS(OXALATO)PHOSPHATES, METHOD FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE  
[Tris(Oxalato)Phosphate, Verfahren zu deren Herstellung und deren  
Verwendung]

U. Wietelmann, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. February 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): WO
DOCUMENT NUMBER	(11): 01/07450
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): Application
PUBLICATION DATE	(43): 20010201
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): PCT/EP00/04301
APPLICATION DATE	(22): 20000512
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C 07 F 9/6571
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): DE
PRIORITY NUMBER	(31): 19933898.1
PRIORITY DATE	(32): 19990722
INVENTOR Lischka, U.	(72): Wietelmann, U.; Schade, K.;
APPLICANT	(71): Chemetall GMBH
TITLE	(54): TRIS(OXALATO)PHOSPHATES, METHOD FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE
FOREIGN TITLE	[54A]: Tris(Oxalato)Phosphate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung



The subject matter of this invention is tris(oxalato)phosphates,  $M[P(C_2O_4)_3]$ , a process for preparing them, and the use of tris(oxalato)phosphates, including as a supporting electrolyte in electrochemical storage systems.

Electrochemical storage systems include, for example, batteries and so-called supercapacitors. These systems use electrolytic solutions consisting of a supporting electrolyte and an aprotic solvent. Modern systems such as lithium batteries have a high power density and output voltage (frequently  $\geq 3$  V). Aprotic electrolyte systems are used for these cells.

At present, lithium hexafluorophosphate ( $LiPF_6$ ) is used in all commercial lithium batteries. This salt possesses the necessary prerequisites for use in high-energy sources, i.e. it is readily soluble in aprotic solvents, it produces electrolytes with high conductivity, and it has a high degree of electrochemical stability. Oxidative decomposition occurs only at potentials  $> ca. 4.5$  V.

$LiPF_6$  also has some serious disadvantages, however, resulting mainly from its lack of thermal stability. Dissociation into  $LiF$  and  $PF_5$  occurs in solution, albeit to a minor extent. This can result in cationic polymerization of the solvent by the Lewis acid  $PF_5$ .

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

Corrosive hydrogen fluoride is formed from contact with moisture which, on the one hand, can make handling difficult due to its toxicity and corrosiveness and, on the other hand, it can cause (partial) dissolution of the transition metal oxide (e.g.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) that is used as the cathode material. This takes its toll on the  $\frac{1}{2}$  cycle stability of the electrochemical energy storage system.

As a result of this, an intense effort is under way to develop alternative supporting electrolytes. Chief among these are lithium salts with perfluorinated organic residues. These include, in particular, lithium trifluoromethane sulfonate, lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)-imide, and lithium methides, whose simplest parent substance is lithium tris(trifluoromethanesulfonyl)methide. These salts also have disadvantages that so far have prevented their use in commercial lithium batteries. The first salt mentioned above fails to provide sufficiently high conductivity in electrolytes made with it. The last salts mentioned produce conductivity equal to that of  $\text{LiPF}_6$ , to be sure, but they are not of commercial interest, due to their expensive manufacturing processes. In addition, the imide is corrosive on sheet aluminum, which is used as current leads in many battery systems. Due to the high fluorine content of the compounds, exothermal reactions with the lithium in the electrode under unfavorable conditions are also feared.

Lithium hexafluorophosphate and all the above-mentioned supporting electrolytes have in common their more or less high fluorine contents. Because of this, the production costs are relatively high and certain precautions must be taken when recycling or disposing of used batteries, in order to prevent the emission of fluorine-containing substances (e.g., toxic and corrosive hydrogen fluoride, HF).

A significant step forward is represented by the lithium borate complex salts  $[(R'O)_2B(OR'')_2]Li$  in DE 19633027 A1. Here, R' and R'' are identical or different, R' and R'' may be joined to each other by a single or double bond, R' and R'' individually or together represent an aromatic ring from the group phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenanthrenyl, which can be unsubstituted or substituted singly or up to four-fold by A or Hal, where Hal stands for fluorine or chlorine and A is an alkyl residue with 1 to 8 C atoms which, in turn, can be halogenated singly up to four-fold. /3

The disadvantage of these compounds is, first of all, the insufficient stability of the nonfluorinated derivatives, which is improved, to be sure, but nonetheless by no means sufficient for the required 3V system. Thus, for example, the unsubstituted lithium bis[1,2-benzenesiolato(2-)-O,O']borate(1-) (the 2:1 complex of pyrocatechol) decomposes when it exceeds an anode potential of just 3.6 V. This value is clearly below that of the standard supporting electrolyte,  $LiPF_6$  (ca. 4.5 V). In the case of these chelatoborates,

as well, only fluorine-substituted derivatives are sufficiently stable to oxidation.

A chelatophosphate, namely lithium tris[1,2-benzenediolato(2)-O,O']phosphate, was tested as another alternative (M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, Y. Sasaki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (2), 60-62 (1999)). This salt has a greater range of electrochemical stability than the corresponding boron compound (decomposition begins at ca. 3.7 V), but the maximum achievable conductivity of electrolyte solutions made with it is under 4 mS/cm, i.e. clearly below that of the  $\text{LiPF}_6$  standard.

Salts with large cations (e.g.  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$  are independently H or an alkyl group with 1 to 8 C atoms) can be used for supercapacitors.

Thus, the object of this invention is to eliminate the disadvantages of the prior art and to create halogen-free compounds that are readily soluble in aprotic solvents, that are electrochemically and thermally stable, and that are suitable for producing electrolytic solutions with good conductivity. Moreover, catalysts are to be found that can be used, for example, for the hydroamination of amines. Another object of the invention is to create a process for preparing these compounds.

This object is achieved with the tris-(oxalato)phosphate of the /4 general formula  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  indicated in Claim 1, where  $\text{M} = \text{H}$ , metal, or  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$  are independently H or an alkyl

group with 1 to 8 C atoms. Claim 2 indicates as preferred compounds metal tris-(oxalato)phosphates and Claims 3, 4, and 5 indicate as particularly preferred compounds hydrogen tris-(oxalato)phosphate, lithium tris-(oxalato)phosphate, and sodium tris(oxalato)phosphate. Independent claims 6 and 7 present a process for preparing these compounds, Claims 8 to 16 improve on the process, and Claims 17 to 19 present applications for the compounds.

Surprisingly, it was found that these tris-(oxalato)phosphates possess the required profile of properties and, at the same time, are easily produced. The compounds are readily to very readily soluble in polar aprotic solvents.

Lithium tris-(oxalato)phosphate was examined in greater detail. Its solubility in various polar aprotic solvents is indicated in Table 1.

Table 1: Solubility of lithium tris-(oxalato)phosphate.

/5

Solvent	max. concentration	
	wt-%	mol/kg
THF	34.5	1.1
1,2-DME	53	1.7
EC/DMC (1:1)	16	0.54
PC/1,2-DME (1:1)	39.0	1.30
Et <sub>2</sub> O	almost insoluble	
Alkanes/aromatics	insoluble	

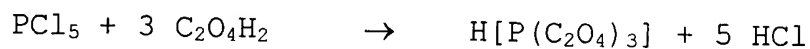
THF = tetrahydrofuran      1,2-DME = 1,2-dimethoxyethane

EC = ethylene carbonate    DMC = dimethyl carbonate    PC = propylene carbonate

Et<sub>2</sub>O = diethyl ether

According to thermogravimetric findings, decomposition begins only above 150°C. The specific conductivity values are clearly greater than that of the chelatophosphate compound described by Handa et al: values up to ca. 7 mS/cm were recorded in binary carbonate mixtures. Significantly higher conductivity values were measured when ether-functionalized cosolvents, such as tetrahydrofuran (THF), ethylene glycol ether, or 1,3-dioxolan. Thus, a 20% solution in propylene carbonate / 1,2-dimethoxyethane (1:1) has a conductivity of 9.7 mS/cm. On inert electrodes (e.g. platinum or nickel), electrochemical decomposition does not begin until above 4 V (see Fig. 1).

In a first reaction step for producing tris(oxalato)phosphates, phosphorus pentachloride reacts with anhydrous oxalic acid in the presence of aprotic solvents.



The oxalic acid is preferably in solution and the PCl<sub>5</sub> added in portions (on the laboratory scale, with a metering bulb for solids, for example). However, it is also possible to use the PCl<sub>5</sub> in solution and add the oxalic acid. An ether (e.g., diethyl ether, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane), a carbonate (e.g., ethylene

carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, propylene carbonate), a hydrocarbon (e.g., alkane with 5 to 12 C atoms or aromatics, such as benzene or toluene), a halogenated hydrocarbon or a partially halogenated hydrocarbon or a mixture of these substances can be used as the aprotic solvent. Depending on the solvent power, the two reactants are at least partially dissolved (e.g., with ethers as the solvent) or only suspended (e.g., with hydrocarbons as the solvent). The reaction temperature is -20 to 120°C, preferably 0 to 100°C. It was found that the reaction normally ended several minutes to hours (depending on the batch size, rate at which the reagents were added, solvent power of the solvent, and the temperature).

The hydrogen chloride (HCl) formed as a byproduct escapes into the gas phase during the synthesis, more or less, depending on the solvent that is selected and the reaction temperature. As much chloride as possible should be removed if the final product is to be 7 used as a supporting electrolyte in electrochemical systems. For example, the chloride content in lithium tris(oxalato)phosphate should be < 20 ppm.

There are several possibilities for complete removal of the HCl: after the reaction ends, by refluxing the reaction mixture, stripping by passing an inert gas (e.g., nitrogen or argon) through the reaction vessel, or by conducting the reaction under reduced pressure or partial or complete removal of the solvent by distillation. When the solvent is completely removed, the chelatophosphoric acid precipitates

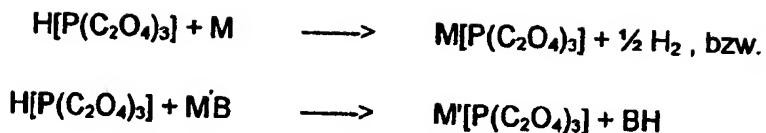
out as a solid, from which volatile acidic impurities can be completely removed under reduced pressure at temperatures preferably of 20 to 50°C.

In several cases, such as when diethyl ether is used as the solvent, the hydrogen chloride can also be removed by liquid-liquid separation. This is possible because two liquid phases form during the reaction: a heavy phase that contains the desired intermediate product in the form of an ether complex and little HCl and a supernatant light phase in which the HCl is enriched. Since the phosphate compound is only poorly soluble in ether, no significant quantities of the product are found in the top phase. The top phase is separated and the bottom phase, the phase containing the intermediate product, is repeatedly extracted with pure ether until no more acid can be detected in the top phase.

Several of these process steps can also be combined for removal of the HCl that is as complete as possible.

The intermediate product tris(oxalato)phosphoric acid (hydrogen tris(oxalato)phosphate), as halide-free as possible, is converted to the metal tris(oxalato)phosphate in an aprotic solvent described above at temperatures of 0 to 80°C, preferably 10 to 50°C, in a subsequent reaction step, by reaction with the corresponding metal or metal derivative, in accordance with the following equation:

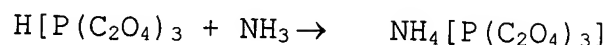




Any metal, but preferably Li, Na, K, Rb, and Cs, can be used as the metal, M. If a multivalent metal (e.g. Mg, Zn, or rare earths) is used, then the stoichiometry of the formula indicated must be adjusted accordingly. A preferred metal derivative, MB, consists of a cation of the above-mentioned alkali metals or an ammonium or substituted ammonium ion,  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ , where  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$  are independently H or an alkyl group with 1 to 8 C atoms, and B is a base, where  $\text{B} = \text{H}$  or  $\text{C}(\text{R}^1'\text{R}^2'\text{R}^3')$  or  $\text{N}(\text{R}^1'\text{R}^2')$  or  $\text{OR}''$ , where  $\text{R}^1'$ ,  $\text{R}^2'$ , and  $\text{R}^3'$  are independently H or an alkyl group with 1 to 8 C atoms and  $\text{R}''$  is an alkyl group with 1 to 8 C atoms.

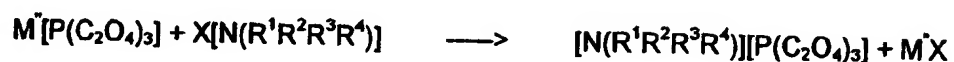
Examples of alkali metal derivatives are hydrides (LiH, NaH, KH, RbH, CsH), organometallic compounds (e.g., methyl lithium, butyl lithium), amides (e.g.,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$ , or lithium diisopropylamide), or alkoxides (e.g., Li tert-butoxide, Na tert-butoxide, Na tert-amoxide, K tert-butoxide). Particularly preferred are the hydrides and organometallic compounds, since they are quite reactive, form harmless and easily removable byproducts (hydrogen or organic residues in the form of an alkane), and are commercially available.

A "metal derivative," MB, of dry ammonia,  $\text{NH}_3$ , is introduced in order to produce the ammonium salt:



The quaternary ammonium salts can be prepared by double decomposition (metathesis):

/9



where  $\text{M}'' = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  and where  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ .

The intermediate product with  $\text{M}'' = \text{H}$  is preferred, since in this case the reaction produces volatile acid that can be removed via the gas phase. For  $\text{M}'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , a solvent should be selected in which  $\text{M}''\text{X}$  is insoluble, such as diethyl ether or hydrocarbons.

After completion of the reaction, the product can remain in solution or be liberated from the solvent, for example, by evaporation and drying. The product may be recrystallized for further purification.

The metal tris(oxalato)phosphates of the general formula  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  made in accordance with this invention may be used as supporting electrolytes in electrochemical storage systems. In particular, lithium tris(oxalato)phosphate,  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  can be used as a supporting electrolyte in lithium batteries.

The tris(oxalato)phosphates made in accordance with this invention, in particular the free acid hydrogen tris(oxalato)phosphate, are used as catalysts and additives in organic synthesis, e.g., similar to the compounds and reaction mechanisms described in Tokunaga, Eckert, and Wakatsuki ("Rutheniumkatalysierte intermolekulare Hydroaminierung terminaler Alkine mit Anilinen: eine praktikable Synthese von aromatischen Ketiminen" [Ruthenium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Terminal Alkynes: A Practicable Synthesis of Aromatic Ketimines], Angew. Chem., 1999, 111, No. 21, pp. 3,416-3,419). It was found there, for example, that  $\text{HPF}_6$  and  $\text{HBF}_4$  and their ammonium salts are effective additives for the hydroamination of alkynes.

The subject of the invention will be explained in greater detail with the help of the following examples.

**Example 1: Preparation of lithium tris(oxalato)phosphate in diethyl ether** /10

In a 500-ml three-necked flask, 52.95 g (588 mmol) oxalic acid (3% excess) was dissolved in 300 ml ether and 39.59 (190.2 mmol)  $\text{PCl}_5$  added within 5 minutes using a metering bulb. The reaction mixture was heated to reflux temperature.

After metering, it was refluxed for two hours, during which time 6.5 liters  $\text{HCl}$  gas (ca. 270 mmol = 28% of theory) was liberated.

After cooling to room temperature, the top phase was decanted off and the lower, product phase was washed with 4 x 200 ml ether. The top phase was analyzed.

	Amount (g)	Acid content (mmol/g)	Total quantity of acid (mmol)	% of theory
1. Decantate	184.5	3.90	720	76
1. Washing	142	0.73	104	11
2. Washing	133	0.11	15	1.6
3. Washing	148	0.065	10	1.1
4. Washing	136	0.061	8	0.8
				$\Sigma$ 90.5

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR

/11

1. Decantate Signal group in region of 0 to 10 ppm, dilute, weak  
signal at -141.3 ppm

bottom phase - 141.4 ppm; integral = 1

4. Washing no  $^{31}\text{P}$ -NMR signal

Finally, the lower phase was concentrated by evaporation until dry under a vacuum at a bath temperature of 70°C. A fine white crystalline solid remained.

The residue was suspended in ca. 200 ml diethyl ether and 7.9 g LiH was added. Since hardly any  $\text{H}_2$  has was liberated during 45 minutes of stirring at room temperature, it was refluxed for ca. 5 hours, during which time 2.9 liters of gas (ether-saturated hydrogen) was

released. Stirring for an additional 14 hours at room temperature released another 3.9 liters of gas. The ether was distilled off and the residue absorbed in 300 ml THF and 0.95 g LiH was added. After 15 minutes of stirring, it was filtered very slowly. No  $\text{Cl}^-$  was detected in the filtrate.

Li (FES)	=	0.462 mmol/g
P (ICP)	=	0.438 mmol/g
$\text{Cl}^-$ (argentometry)	=	$< 6 \cdot 10^{-6}$ mmol/g
FES	=	Flame emission spectrometry
ICP	=	Plasma emission spectroscopy

The solution was concentrated by evaporation and the remaining /12 solid was dried under a vacuum at room temperature. The partly lumpy, partly crystalline product was ground with a mortar in a glove box and then dried once again under a vacuum.

Yield: 48.8 g (= 85% of theory; losses due to sample taking disregarded)

**Example 2: Recrystallization of lithium tris(oxalato)phosphate in THF.**

20.34 g lithium tris(oxalato)phosphate was dissolved in 38.5 g THF. An additional 22 g THF and 64 g toluene were added and the clear solution concentrated by distillation. The first distillate distilled over at a overhead temperature of  $98^\circ\text{C}$  (60 g of distillate). At this point, the solution separated, forming two liquid phases. Another 21 g toluene was added and the result cooled with strong mixing. Two liquid

phases were still observed at room temperature. The bottom one crystallized at ice-bath temperature. It was filtered and the colorless solid residue dried under a vacuum.

Yield: 21.1 g lithium tris(oxalato)phosphate, still containing residual moisture.

$\delta^{31}\text{P}$ : -141.3 ppm, no contaminants.

### Example 3: Preparation of trisoxalatophosphoric acid (hydrogen tris(oxalato)phosphate)

In a 1-liter four-necked flask with jacketed coil condenser, thermocouple, KPG mixer, and flask heater, 158.9 g (1.764 mol) dried oxalic acid was placed in 490 g (700 ml) diethyl ether and 118.8 g (0.572 mol)  $\text{PCl}_5$  was added over a period of 20 minutes using a metering bulb. The oxalic acid solution was heated, with a relatively strong release of gas, to the boiling point ( $36^\circ\text{C}$ ). After metering, it was refluxed for 140 minutes. After a few minutes the reaction/13 mixture separated, forming two clear phases. After the time indicated, 17.0 liters (ca. 0.688 mol, ca. 24% of theory)  $\text{HCl}$  gas (measured with a paraffin-filled gas meter) had been liberated.

After cooling to room temperature, the top phase was separated using a dip tube and the bottom phase, which contained the product, was washed with 587 g  $\text{Et}_2\text{O}$  divided into 5 portions. The last ether phase still contained 0.069 mmol  $\text{H}^+$ /g. The oil (bottom phase) that was

obtained was characterized spectroscopically after the addition of a small amount of  $C_6D_6$ :

$\delta^1H$ : 1.08 (t) intensity: 57; 3.70 (q) intensity: 38; 14.11 (s)

intensity: 4.5;

$\delta^{13}C$ : 14.4; 68.8; 153.4 (d)

$\delta^{31}P$ : -141.6

Thus, it is a trisoxalatophosphoric acid ether adduct of the approximate composition  $H[P(C_2O_4)_3] \cdot 4 Et_2O$ .

Ca. 20 ml of the oily trisoxalatophosphoric acid ether adduct prepared in this way was dried under a vacuum at room temperature for 10 minutes. After a short time the oil solidified to a colorless solid. Its weight was determined (17.7 g) and it was then dried for 3 hours at room temperature and for 2 hours at 45 to 50°C until it reached a constant weight.

Yield: 14.1 g ether-free, fine crystalline trisoxalatophosphoric acid.

(The weight loss corresponds to the removal of a mol of ether per mol of trisoxalatophosphoric acid.)

$P = 2.7 \text{ mmol/g}$ .

NMR data from solution in dimethyl carbonate:

/14

$\delta^{31}P = -141.6 \text{ ppm}$

$\delta^1H = 12.4 \text{ ppm}$ , additional signals from solvent

$\delta^{13}\text{C}$ : = 153.7 ppm, additional signals from solvent

TGA: = 67% weight lost at  $T_{\text{max}} = 108^\circ\text{C}$

Melting point:  $112^\circ\text{C}$

(TGA = thermogravimetric analysis)

#### Example 4: Preparation of a lithium tris(oxalato)phosphate electrolyte solution

300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  was added to 315 g of the oily trisoxalatophosphoric acid ether adduct (contains ca. 0.53 mol trisoxalatophosphoric acid) from Example 3 and 4.8 g LiH (0.606 mol, 114% of theory) was added within 30 minutes. A considerable amount of gas was produced and the internal temperature rose almost to the boiling point. A white salt precipitated out after a brief time. After mixing for a total of one hour at 30 to  $35^\circ\text{C}$ , 14.25 liters of gas (ether-saturated hydrogen) had been produced. Another 0.48 g LiH was added, after which another 520 ml gas was produced within 1 hour.

The suspension was filtered over a G3 filter frit (5 minutes) and the filtration residue was rewashed with 168 g  $\text{Et}_2\text{O}$  in 2 portions. The cake, wet from the filter and only slightly dried, weighed 205.1 g. It was first dried at room temperature, then again at  $60^\circ\text{C}$  until it reached a constant weight.

Yield: 130.2 g fine powdered lithium tris(oxalato)phosphate  
(= 0.431 mmol = 81% of theory)

Cl: not detected.



P: 3.25 mmol/g

Li: 4.8 mmol/g (still contains excess LiH)

$\delta^{13}\text{C}$ : 53.6 ppm, solution in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

$\delta^{31}\text{P}$ : -141.7 ppm, solution in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

TGA: Beginning of decomposition  $> 160^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 183^\circ\text{C}$

Weight loss up to  $600^\circ\text{C} = 74\%$ .

The electrolytic solution was then prepared as follows: 80.5 g lithium tris(oxalato)phosphate was dissolved in 427 g EC/DMC, (1:1) mixture (hardly perceptible heat tonality; somewhat insoluble, partially flocculent residue). It was first degassed and aerated with argon. After heating to  $70^\circ\text{C}$  a total of 10.8 g LiH was added in several portions using a metering bulb. The evolution of gas over a period of ca. 10 hours was 1,390 ml = 58 mmol. The suspension was cooled and filtered over a heated filter frit.

Yield: 450 g

Conductivity: 7.05 mS/cm at  $20^\circ\text{C}$

$\delta^{31}\text{P}$ : -141.4 ppm

Li: 0.50 mmol/g (= 15.1% lithium tris(oxalato)phosphate)

**Example 5: Neutralization of trisoxalatophosphoric acid with butyl lithium**

As in Example 3, a trisoxalatophosphoric acid ether adduct was prepared. The lower, oily phase (ca. 76 g, 130 mmol) was diluted with ca. 100 ml Et<sub>2</sub>O, it was cooled to 0°C, and 130 mmol 1.6 molar butyl lithium solution in hexane was added. The reaction was strongly exothermal (ice bath) and a colorless salt precipitated out. After heating to room temperature it was filtered and the residue washed with 3 × 50 ml ether and dried under a vacuum.

/16

Yield: 33.5 g lithium tris(oxalato)phosphate (85% of theory).

**Example 6: Preparation of sodium tris(oxalato)phosphate solution**

As in Example 3, a trisoxalatophosphoric acid ether adduct was prepared. The lower, oily phase (ca. 93 g, 155 mmol acid) was dissolved in 150 ml THF at 0°C and ca. 180 mmol NaH powder was added (metering bulb, several portions). After the H<sub>2</sub> generation subsided, it was heated to room temperature and mixed for 3 hours. The cloudy solution was filtered.

Yield: 165 g colorless solution

$\delta^{31}\text{P}$ : -141.0 ppm

Na = 0.86 mmol/g = 142 mmol (=92% of theory).

1. A tris(oxalato)phosphate of the general formula  $M[P(C_2O_4)_3]$ , where  
 $M = H, \text{ metal, or } N(R^1R^2R^3R^4)$   
 where  $R^1, R^2, R^3,$  and  $R^4$  are independently H or an alkyl group  
 with 1 to 8 C atoms.
2. A tris(oxalato)phosphate of the general formula  $M[P(C_2O_4)_3]$ , where  
 $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Zn,$  or rare earths.
3. Hydrogen tris(oxalato)phosphate,  $H[P(C_2O_4)_3]$ .
4. Lithium tris(oxalato)phosphate,  $Li[P(C_2O_4)_3]$ .
5. Sodium tris(oxalato)phosphate,  $Na[P(C_2O_4)_3]$ .
6. A process for preparing hydrogen tris(oxalato)phosphate,  
 $H[P(C_2O_4)_3]$ , characterized in that phosphorus pentachloride reacts  
 with anhydrous oxalic acid in the presence of aprotic solvents and  
 the resulting HCl gas is removed.
7. A process for preparing metal tris(oxalato)phosphate,  $M[P(C_2O_4)_3]$ ,  
 where  
 $M = \text{metal or } N(R^1R^2R^3R^4),$   
 where  $R^1, R^2, R^3,$  and  $R^4$  are independently H or an alkyl group  
 with 1 to 8 C atoms,  
 characterized in that in a first reaction step phosphorus  
 pentachloride reacts with anhydrous oxalic acid in the presence of  
 an aprotic solvent and the resulting HCl gas is removed, in a  
 second step the resulting intermediate product reacts with the

corresponding metal or a metal derivative in the presence of an aprotic solvent to form metal tris(oxalato)phosphate, and the resulting metal tris(oxalato)phosphate either remains in solution or is isolated as a solid.

/18

8. A process as recited in Claim 6 or 7, characterized in that an ether, a carbonate, a hydrocarbon, a halogenated hydrocarbon, a partially halogenated hydrocarbon, or a mixture thereof is used as the aprotic solvent in the first reaction step.
9. A process as recited in one of the claims 6 through 8, characterized in that the first reaction step occurs at a temperature of -20 to 120°C.
10. A process as recited in Claim 9, characterized in that the first reaction step occurs at a temperature of 0 to 100°C.
11. A process as recited in one of the Claims 6 through 10, characterized in that the HCl gas produced in the first reaction step is removed by refluxing the reaction mixture, stripping by passing an inert gas through, pressure reduction, partial or complete removal of the solvent by distillation, liquid-liquid separation, or a combination of these process steps.
12. A process as recited in one of the Claims 7 through 11, characterized in that, in the second reaction step an ether, a carbonate, a hydrocarbon, a halogenated hydrocarbon, a partially halogenated hydrocarbon, or a mixture thereof is used as the aprotic solvent.

13. A process as recited in one of the Claims 7 through 12, /19  
characterized in that the second reaction step occurs at a  
temperature of 0 to 80°C.
14. A process as recited in Claim 13, characterized in that the  
second reaction step occurs at a temperature of 10 to 50°C.
15. A process as recited in one of the Claims 7 through 14 for  
preparing lithium tris(oxalato)phosphate,  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .
16. A process as recited in one of the Claims 7 through 14 for  
preparing sodium tris(oxalato)phosphate,  $\text{Na}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .
17. Use of metal tris(oxalato)phosphates of the general formula  
 $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  as supporting electrolytes in electrochemical storage  
systems.
18. Use of lithium tris(oxalato)phosphate,  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , as a  
supporting electrolyte in lithium batteries.
19. Use of hydrogen tris(oxalato)phosphate or metal  
tris(oxalato)phosphates as catalysts or additives in organic  
synthesis.

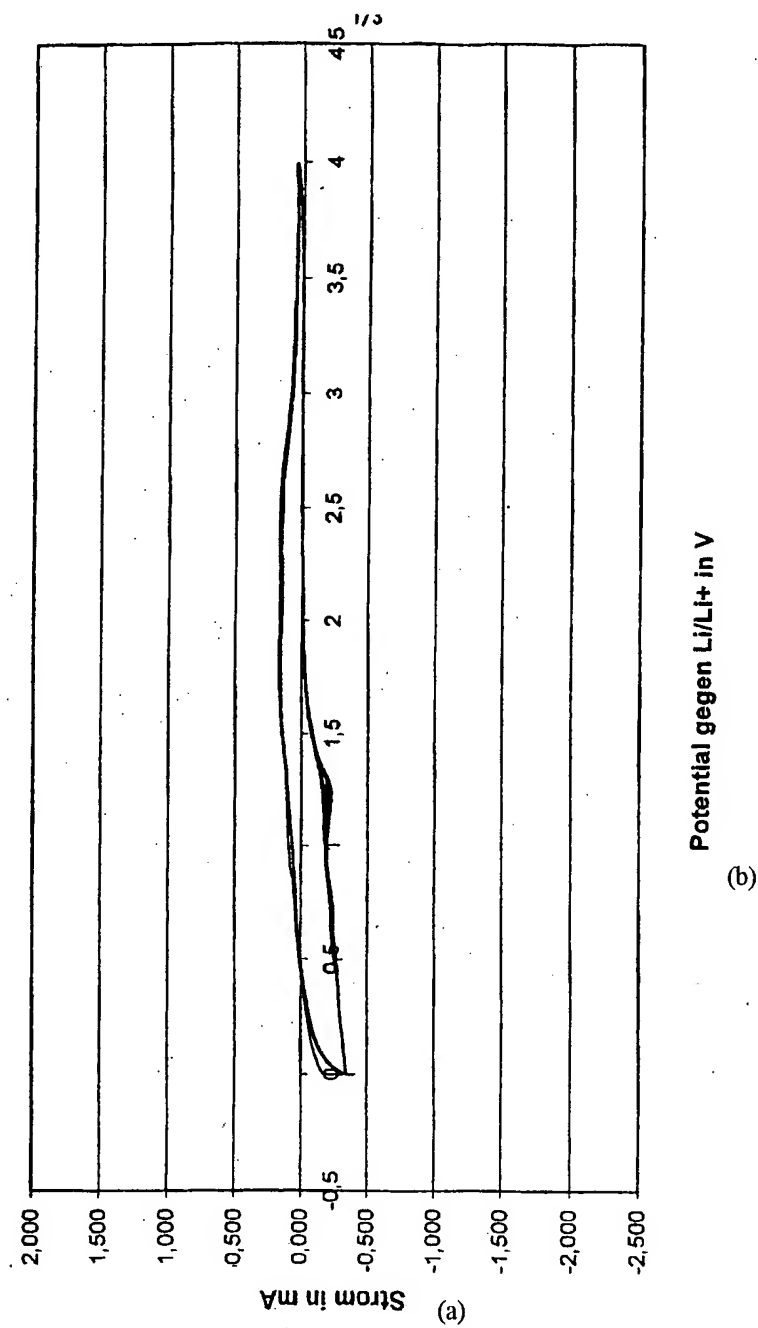


Figure 1. Cyclovoltammogram of a solution of lithium tris(oxalato)phosphate in EC/DMC (1:1) against Ni electrodes.

Key:

(a) Current in mA;

(b) Potential against Li/Li<sup>+</sup> in V.

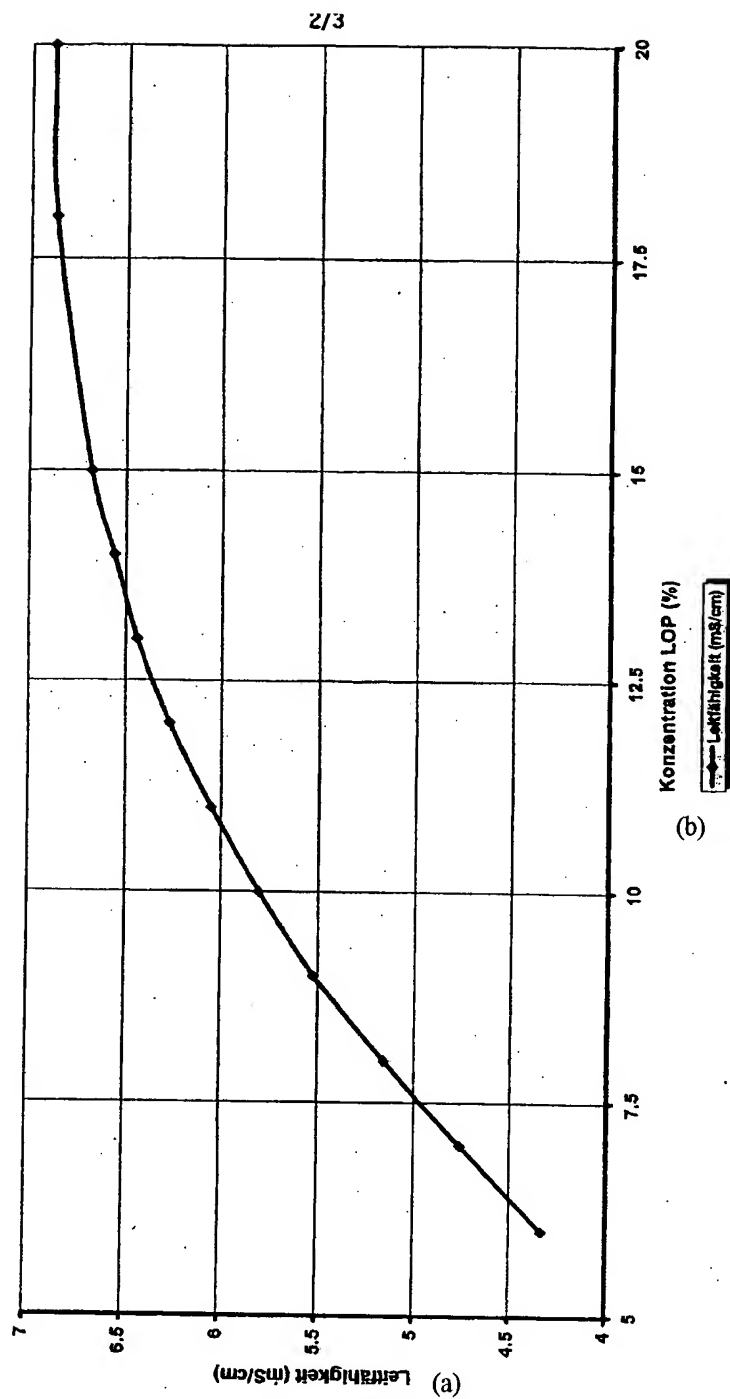


Figure 2. Conductivity of a solution of lithium tris(oxalato)phosphate in DMC/EC (1:1) at RT.

Key:

(a) Conductivity (mS/cm);

(b) LOP concentration (%)

—●— Conductivity (mS/cm).

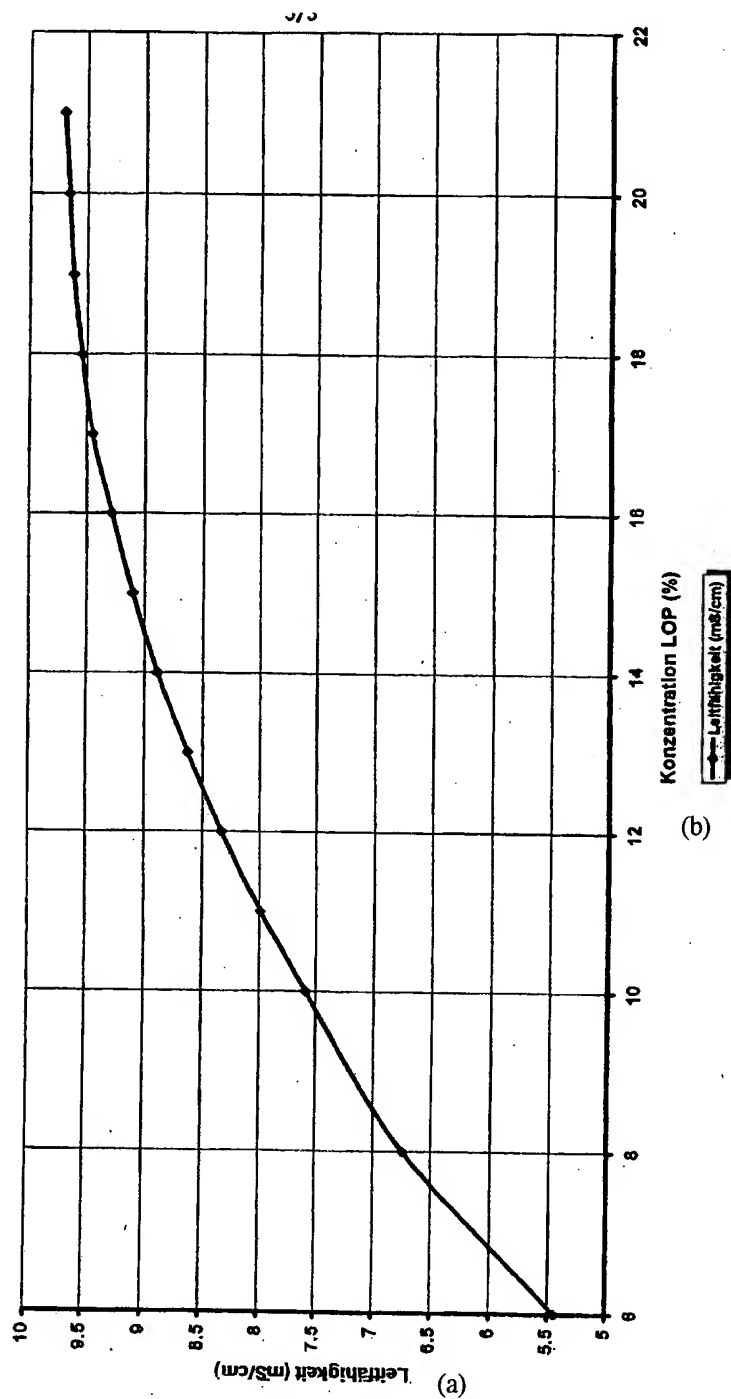


Figure 3. Conductivity of a solution of lithium tris(oxalato)phosphate in 1,2-DME/PC (1:1) at RT.

Key:

(a) Conductivity (mS/cm);

(b) LOP concentration (%)

—●— Conductivity (mS/cm).